

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-297588  
(43)Date of publication of application : 21.10.1992

---

(51)Int.Cl. C23F 15/00  
B65D 81/24  
B65D 81/26  
// B01J 20/22

---

(21)Application number : 03-085933 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC  
(22)Date of filing : 27.03.1991 (72)Inventor : INOUE YOSHIKI  
MURABAYASHI SHIGERU  
FUJINAMI KAZUO

---

**(54) METHOD FOR STORING METAL AND PRODUCT CONTAINING METAL, AND THEIR STORAGE STATE**

(57)Abstract:  
PURPOSE: To maintain complete storage state without causing corrosion when metal products and products containing metal are transported or stored, especially transported by ship or plane.  
CONSTITUTION: Metal products or products containing metal are sealed in a gas-barrier type container with packing material and natural pulp products. This packing material consists of a compsn. containing unsatd. fatty acid compds. and/or linear hydrocarbon polymers having unsatd. groups and this compsn. is wrapped with an air-permeating material. By this method, even when the storing conditions (temp. and humidity) remarkably change during the metal products or products containing metal are transported by ship or plane, deposition of dew on the metal surface is prevented and production of rust can be suppressed. Thus, complete storage which is difficult by conventional technique can be realized.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-297588

(43) 公開日 平成4年(1992)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 15/00		7179-4K		
B 6 5 D 81/24	F	7191-3E		
81/26	G	7191-3E		
// B 0 1 J 20/22	A	8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-85933

(22) 出願日 平成3年(1991)3月27日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 井上 義彰

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 村林 茂

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 藤波 一男

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(54) 【発明の名称】 金属および金属を含む製品の保存方法と保存形態

(57) 【要約】

【目的】 金属および金属を含む製品を輸送または保管、特に船や飛行機で輸送するときにおいて、何ら錆びさせることなく完全な保存状態を得る。

【構成】 金属および金属を含む製品を、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物を含む組成物を通気性包装材料に包装してなる包装体と天然パルプからなる物を、ガスバリアー性の容器に封入する。

【効果】 金属および金属を含む製品を、船や飛行機で輸送するときに保存条件(温度と湿度)が急激に変化しても金属表面の結露を防止し、錆の発生を抑制することによって、従来技術では困難であった完全な保存を可能とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属および金属を含む製品を、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物を含む組成物を通気性包装材料に包装してなる包装体と、天然パルプからなる物とともにガスバリアー性の容器に密封することを特徴とする金属および金属を含む製品の保存方法と保存形態。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属および金属を含む製品（以下単に金属と呼ぶ）を輸送または保管する際の保存方法および保存形態に関し、特に国外から船や飛行機で輸送するときの保存方法および保存形態に関する発明である。

## 【0002】

【従来の技術】 鉄からなるシャドーマスクとか銅合金および鉄-ニッケル合金の薄板表面の一部または全面に銀、金がメッキされたリードフレームは空気に暴露すると表面が錆び、ダストによる汚染や、プリント基板へのハンダ接着性が低下する等の問題が生じる。特に船や飛行機で国外へ輸送するときの急激な温度、湿度の変化で金属表面に水分が結露して、錆を促進する。これらの錆発生を防止する方法として次の方法がある。

## 【0003】 1. 保存期間の短縮

各金属の製造工程はそれぞれ違った場所で生産されており、各場所間の輸送と倉庫の保管を短期間に抑える。しかし、この方法は計画生産が出来ないために過剰な設備と人員を抱えなければならない。特に金属を海外で生産し、船や飛行機で輸送する場合に輸送に時間を要し、また輸送中の急激な温度や湿度の変化で金属表面に水分が結露し、これが錆の原因になっていた。

## 【0004】 2. ガス置換による方法

特開平1-139370において窒素ガスで容器内の空気と置換する方法が提案されている。しかし、この方法も、ガス置換に特別な装置が必要なことや、容器内を効率よくガス置換することは難しく、大量の窒素ガスを用いても、目的の達成が困難である、等の問題を有していた。

## 【0005】 3. 窒素ガス置換と乾燥剤を併用する方法

特開平1-139380において窒素ガス置換と乾燥剤を併用する方法が提案されている。しかし、この方法も前記の2.の場合と同様の問題を有していた。

【0006】 また乾燥剤のみによっては、包装材料から透過してくる水分で系内の湿度が上昇して輸送中の急激な温度や湿度の変化で金属表面の水分結露を完全に防止することは困難であった。上記のように、従来の技術ではいずれも金属の保存目的を完全に達成することができず、リードフレームやシャドーマスクなどの金属を安定して供給することが困難であり、特に国外から輸送が最も難しい問題であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記の技術における問題点に鑑み、特に国外への金属の輸送あるいは保管を、何ら錆びることなく完全な状態で実施することを可能ならしめるべく鋭意研究した結果、以下の発明に到達した。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、金属を、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物を含む組成物を通気性包装材料に包装してなる包装体と天然パルプからなる物とともにガスバリアー性の容器に密封することである。

【0009】 本発明において、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物とを含む組成物とは、容器内の酸素、水分、酸性物質を吸収するための組成物であり、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物の他に乾燥剤、吸着剤、塩基性物質、触媒の1種または2種以上を含んだ物である。そしてこの組成物に用いる不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物は保存容器内の酸素を吸収するための主剤である。

【0010】 また、触媒とは、主剤の不飽和脂肪酸化合物あるいは不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物が酸素を吸収するのを促進する物であり、遷移金属あるいはその化合物、ラジカル開始剤などがあげられる。

【0011】 ここで用いる不飽和脂肪酸化合物とは、炭素数が10以上で炭素間に二重結合を持った脂肪酸化合物であり、不飽和脂肪酸やその塩あるいはそのエステルである。また、不飽和脂肪酸化合物は必ずしも純物質である必要はなく、また不飽和脂肪酸およびその塩、そのエステルには置換基、例えば水酸基、ホルミル基、等が存在してもよい。

【0012】 不飽和脂肪酸とその化合物の例として、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、パリナリン酸、ダイマー酸、リチノレイン酸またはリシノール酸等、およびこれらのエステルを含有する油脂、エステル類、金属塩、があげられる。

【0013】 また、不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物とは、炭素数10以上で炭素原子間の二重結合を一つ以上を有した物およびその誘導体であり、粘度や分子量を特に限定しない。各誘導体の置換基として、例えば水酸基、ホルミル基、等が存在してもよい。具体例として、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエンなどの重合体があげられる。

【0014】 不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物必ずしも純物質である必要はなく、不飽和脂肪酸およびその塩、不飽和脂肪酸炭化水素あるいはその誘導体の2種以上の混合物であってもよい。好ましくは、不飽和脂肪酸の遷移金属塩あるいは不飽和脂肪酸の遷移金属塩と不飽

和脂肪酸の混合物、および／または不飽和脂肪酸の遷移金属塩あるいは不飽和脂肪酸の遷移金属塩と不飽和脂肪酸の混合物に、不飽和基を有する炭化水素重合物を加えた物である。

【0015】本発明の組成物における塩基性物質とは、保存容器を通して拡散して来る酸性物質や不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体と酸素との反応において生成する酸性物質を吸収するものであれば特に限定するものでないが、好ましくはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩及び有機アミン類があげられる。

【0016】吸着物質とは、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物を支持して、酸素との接触面積を増大させて酸素吸収速度を増加させかつ、酸性物質と水分の1種または2種以上を吸収するものであれば特に限定するものでないが、好ましくは天然バルブ、合成バルブからなる紙や合成紙、シリカゲル、活性炭、ゼオライト、活性白土などが例としてあげられる。

【0017】本発明における組成物の構成成分の含有比率は、特に限定しないが、不飽和脂肪酸化合物および／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体 100重量部に対して、触媒は0.01~10重量部、塩基性物質は1~1000重量部、吸着物質は10~1000重量部からなることが好ましい。またこれらの組成物の形状は特に限定しないが、顆粒状、錠剤状、シート状などがあげられる。

【0018】前記の組成物を酸素透過速度 $1000\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{Day}$ 以上、透湿度が $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Day}$ 以上の通気性包装材料で包装する。この通気性包装材料の構成および材質は特に限定しないが、具体的にはフィルムまたはシート、さらに紙または不織布を基材にフィルムを積層したものである。この通気性包装材料に組成物を充填して、包装材料の周囲をヒートシール等の方法で接着して、酸素吸収剤包装体とする。

【0019】上記包装体を、さらに酸素透過度 $1000\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{Day}$ 以上、透湿度 $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Day}$ 以上であり、かつ空気を通させたときの $0.3\mu\text{m}$ 以上のダスト捕集効率が50%以上の通気性包装材料に二重で包装することもある。この包装体の形状、形態は特に限定しないが例としてパウチ状、シート状、プリスタ一包装にしたもの等があげられる。

【0020】本発明におけるガスバリアー性の容器は容積 $100\text{ml}$ 当たりの酸素透過速度が $10\text{ml}/\text{Day}$ 以下、好ましくは $5\text{ml}/\text{Day}$ 以下であり、かつ、透湿速度が $10\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Day}$ 以下、好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Day}$ 以下であればよく、その形状、材質等は限定しない。例として合成樹脂、金属で作成した容器があげられる。好ましくは鉄、ブリキ、ステンレス、アルミニウムからなる金属缶、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイ

ロン、ポリエステル、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の合成樹脂からなるケース、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルミニウム箔、蒸着アルミニウム、蒸着酸化珪素、蒸着酸化セリウム、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の材料のうち、いくつかの材料の積層により得られる複合フィルムからなる袋をヒートシール等の手段で密閉した物、などが挙げられる。

【0021】これらの容器に金属とともに密封される酸素吸収剤包装体は、容器に収納部を設けこれに装填するとか、金属を紙やプラスチックフィルムにくるんでこれに隣接して包装体を装填するとか、容器内に接着固定して密封される。この容器に設けられる酸素吸収剤包装体収納部は酸素透過速度が $1000\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{Day}$ 以上のフィルムまたはガーレ式透気度が $100000\text{秒}/100\text{ml}$ 以下のマイクロポラスフィルム、紙、不織布を基材にフィルムを積層したものでつくられ、金属との隔離用とされる。

【0022】また金属と包装体を容器に密封する場合容器内の空気を窒素ガス等と置換する事もある。さらに容器内を減圧することもある。また、これらの容器の材料に静電気防止剤を添加することもある。さらに金属缶、合成樹脂からなるケースを用いる場合は、ガスバリア性を上げるために、本体と蓋との間にガスケットを入れることもできる。

【0023】本発明に用いる天然バルブからなる物とは、雰囲気温度、湿度が急激に変化して、包装系内の金属表面が結露する前に余分な水分を吸収しこれを防止する物である。また金属間に天然バルブからなる物を挟む事で隙間にある水分を効率よく、系内から取り除くために用いる。この天然バルブからなる物として特に限定しないが、クラフトバルブ、サーモメカニカルバルブ等であり、好ましくはバルブから抽出した水のpHが4~10、硫黄および塩素の量が $100\text{ppm}$ 以下でかつバルブ中の含水量が12%以下のもの、さらに好ましくは水抽出pHが5.5~8.5、硫黄および塩素の量が $50\text{ppm}$ 以下でかつバルブ中の含水量が6%以下のものがあげられる。このバルブからなる物の形状は特に限定するものでないが、好ましくはシート状である。このシートは坪量が $20\sim300\text{g}/\text{m}^2$ であり、金属の間に挟み込むとかあるいは包みこむ形態で使用する。

【0024】本発明における金属および金属を含む製品の代表的な物としてリードフレームがある。このリードフレームはICチップと接着するものであり、成形された銅合金の表面を研磨（物理研磨および化学研磨）した物であり、一部に銀、金メッキを施したものである。

【0025】

【実施例】実施例1

大豆油脂脂肪酸鉄 $1\text{g}$ と消石灰 $0.2\text{g}$ と粉末活性炭 $1.5\text{g}$ とをカッターミキサーで混合し、 $25^\circ\text{C}$ で10分間

静置すると塊状になった。この塊を粉碎して顆粒状組成物を得た。この組成物2.7gとシリカゲル2.5gを別々に秤量し、通気性包装材料(紙/開孔ポリエチレン)の小袋(サイズ、5×7.5cm)に充填した後、小袋の周囲をヒートシールして、酸素吸収剤包装体を製造した。この包装体を、各種のガスを含んだ空気250mlと共にポリ塩化ビニリデンコート延伸ナイロン/ポリエチレン(KON/PE)製の袋(サイズ、15×24cm)に封入した。この袋を、35℃・RH80%の雰囲気下に保存した時の各ガスの濃度の経時変化を測定\*10

\*した。結果を表1に示す。

【0026】比較例1

シリカゲル2.5gを実施例1と同じ方法、材料で乾燥剤包装体を製造した。実施例1において防錆剤包装体の代わりに乾燥剤包装体を用いた以外は実施例1と同じ方法で袋内の各ガス濃度の経時変化を測定した。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	含有ガス	スタート	1日目	14日	30日
実施例1	酸素	20.3 %以下	0.1%以下	0.1%以下	0.1%以下
	炭酸ガス	0.03 %以下	0.1%以下	0.1%以下	0.1%以下
	酢酸	146ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下
	硫化水素	197ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下
比較例1	酸素	20.6 %	20.6 %	20.6 %	20.6 %
	炭酸ガス	0.03 %	0.01 %	0.01 %以下	0.01 %以下
	酢酸	154ppm	5ppm	1ppm以下	1ppm以下
	硫化水素	255ppm	3ppm	1ppm以下	1ppm以下

【0028】実施例2

銅合金薄板(厚み1.27×幅62×長さ200mm)をプレスで打ち抜き、硫酸と過酸化水素の水溶液で表面をエッチングした。このリードフレームのICチップ接着部に金を装着せしめ、これを50枚毎に3束を束ね、ポリプロピレンフィルムに包装し、さらに、天然バルブで製造したシート(北陽製紙製、商品名NS-150、水抽出pH7、含水率3%、坪量150g/m<sup>2</sup>、幅300mm、長さ400mm)で包装した。この包装した物をポリプロピレン製のケース(幅70×長さ200×高さ50mm)に実施例1で製造した酸素吸収剤包装体とともに封入し、これをKON/PEの袋(サイズ170×300mm)に密封した。このリードフレームを密封包装したものを25℃、RH50%の雰囲気下で1日間保存し、袋内の酸素濃度が0.01%以下になっているのを確認後50℃、RH95%で2日間、0℃、RH100%で5日間を1サイクルとした雰囲気下で保存した。保存後のリードフレームの銅合金表面を観察した。その結果を表2に示す。また、保存中における系内湿度と系内酸素濃度の経時変化を表3および表4に示す。

【0029】実施例3

30 天然バルブを使用しない以外は、実施例2と同じ方法で実施例1で製造した酸素吸収剤包装体をリードフレームを密封包装した。このものを実施例2と同じ方法と条件で保存し、保存後のリードフレームの銅合金表面を観察した。その結果を表2、表3および表4に示す。

【0030】比較例2

40 実施例2の酸素吸収剤包装体の代わりに比較例1で製造した乾燥剤包装体を用いる以外は実施例2と同じ方法でリードフレームを密封包装した。このものを実施例2と同じ方法、条件で保存し、リードフレームの銅合金表面を観察し、結果を表2に示す。また、保存中における系内湿度と系内酸素濃度の経時変化を表3および表4に示す。

【0031】比較例3

比較例2においてKON/PE袋に密封する際、窒素ガスで酸素濃度が2.7%になるまで袋内の空気を置換する以外は比較例2と同じ方法でリードフレームを密封包装し、保存した。保存後のリードフレーム銅合金表面を観察した。その結果を表2、表3および表4に示す。

【0032】

50 【表2】

	7日目	14日目	30日目	60日目	90日目
実施例-2	-	-	-	-	-
実施例-3	-	-	-	-	- 注2)
比較例-2	-	++	++++	++++	++++
比較例-3	-	++	++++	++++	++++

注1) 合金表面の変色状況

\*++++ 濃く変色 ほぼ全面に

- 変色無し

10 注2) 金属表面に水が結露した形跡があるが、特に目立つ変色はなかった。

+ 極く薄く変色 ほんの一部

【0033】

++ 極く薄く変色 面積の半分以上

\* 【表3】

+++ 濃く変色 面積の半分以上

表3 保存日数と系内湿度、RH%

	7日目	14日目	30日目	60日目	90日目
実施例-2	2	7	15	25	46
実施例-3	3	11	21	32	57
比較例-2	3	19	42	66	89
比較例-3	2	17	41	65	90

【0034】

【表4】 表4 保存日数と系内酸素濃度、%

	7日目	14日目	30日目	60日目	90日目
実施例-2	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下
実施例-3	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下
比較例-2	20.6	20.6	20.5	20.5	20.4
比較例-3	2.9	3.5	4.3	5.8	7.5

## 【0035】実施例4

銅合金薄板（厚み1.27×幅62×長さ200mm）をプレスで打ち抜き、硫酸と過酸化水素の水溶液で表面をエッチングした。このリードフレームのICチップ接着部に金を装着せしめ、これを50枚毎に3束を束ね、ポリプロピレンフィルムに包装し、さらに、天然バルブで製造したシート（北陽製紙製、商品名NS-150、水抽出pH7、含水率3%、坪量150g/m<sup>2</sup>、幅300mm、長さ400mm）で包装した。この包装した物をポリプロピレン製のケース（幅70×長さ200×高さ50mm）に実施例1で製造した防錆剤包装体とともに封入し、KON/PEの袋（サイズ170×300mm）に密封した。このリードフレームを密封包装したものを30℃、RH50%の雰囲気下で1日間保存し、袋内の酸素濃度が0.01%以下になっているのを確認後シンガポールから船便で一か月を要して、日本国内に

輸送した。輸送後のリードフレームの銅合金表面を観察したところ金属表面の結露とか錆による変色がなく、良好な保存状態であった。

## 【0036】比較例4

実施例3の酸素吸収剤包装体の代わりに比較例1で製造した乾燥剤包装体を用いる以外は実施例2と同じ方法で乾燥剤をリードフレームとともに密封包装した。このものを実施例3と同じ方法で保存し、リードフレームの銅合金表面を観察したところ、全面的に青黒い変色し、一部に斑点状の結露している部分があり、使用に耐えない状態であった。

## 【0037】比較例5

比較例4においてKON/PE袋に密封する際、窒素ガスで酸素濃度が2.7%になるまで袋内の空気を置換する以外は比較例4と同じ方法でリードフレームを密封包装し、保存した。保存後のリードフレーム銅合金表面を

観察したところ、全面的に青黒い変色があり、一部に斑点上の結露している部分があった。

【0038】

【発明の効果】本発明の方法は金属を、飛行機や船による輸送における保存条件（温度と湿度）が急激に変化し

ても金属表面の結露を防止し、錆発生を抑制することで従来の技術ではできなかった保存を可能とした。この保存の改良で金属は計画生産ができ、また海外から船や飛行機で輸送する場合においても、金属を何ら錆びさせることなく完全なかたちで保存できる。